

L3P Métrologie Chimique et Nucléaire

UE XLP5CE034 : spectroscopies

Spectroscopie

UV-visible

M. Le Guennec - Maître de Conférences
Département de Chimie

I- Introduction

Qui dit Spectroscopie, dit Onde, mais **qu'est-ce qu'une onde ?**

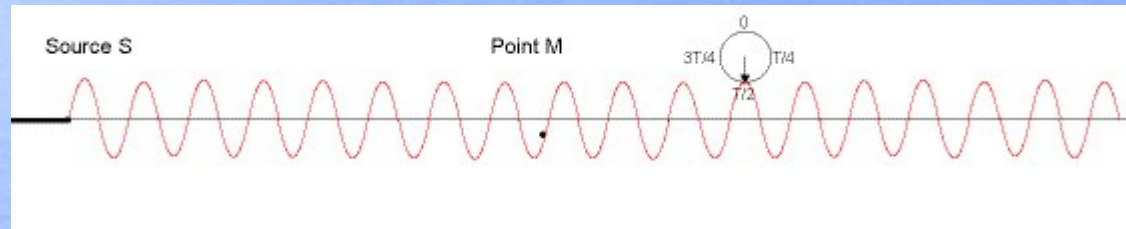
La manifestation physique la plus connue de la propagation des ondes est matérialisée par le mouvement des vagues sur la mer ou les ondulations de l'eau sur un étang.



Une onde est une **perturbation énergétique qui se propage dans un milieu** matériel sans que ce milieu soit lui-même en mouvement.

Les ondes sonores dans l'air diffèrent des vagues dans l'eau, dans leur mode de transmission :

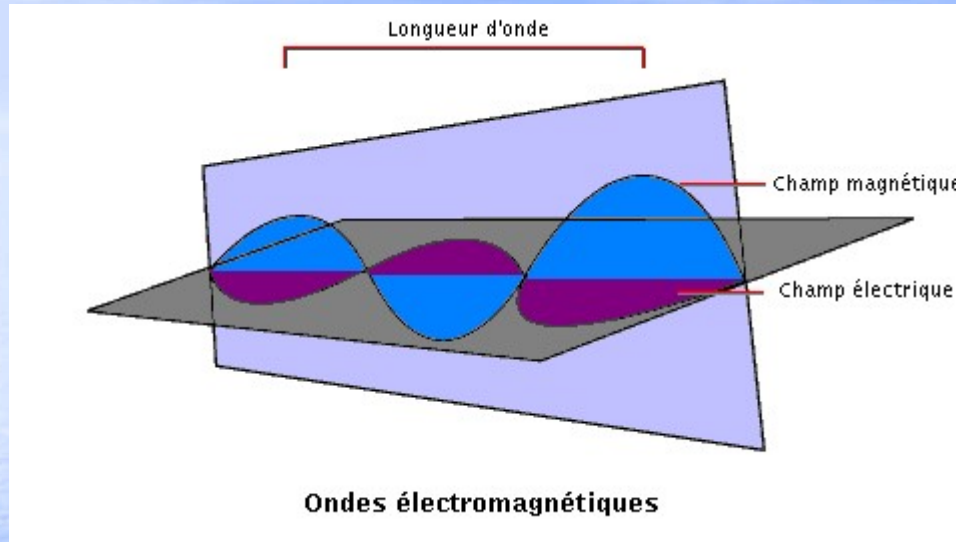
Dans l'eau, l'ébranlement est **transversal**, c'est à dire **perpendiculaire** à la direction de propagation



Dans l'air, l'ébranlement est **longitudinal**, les molécules d'air oscillent d'avant en arrière **dans la même direction** que l'onde



La lumière est une onde électromagnétique



Longueur d'onde : λ
distance entre deux points de même position sur la perturbation

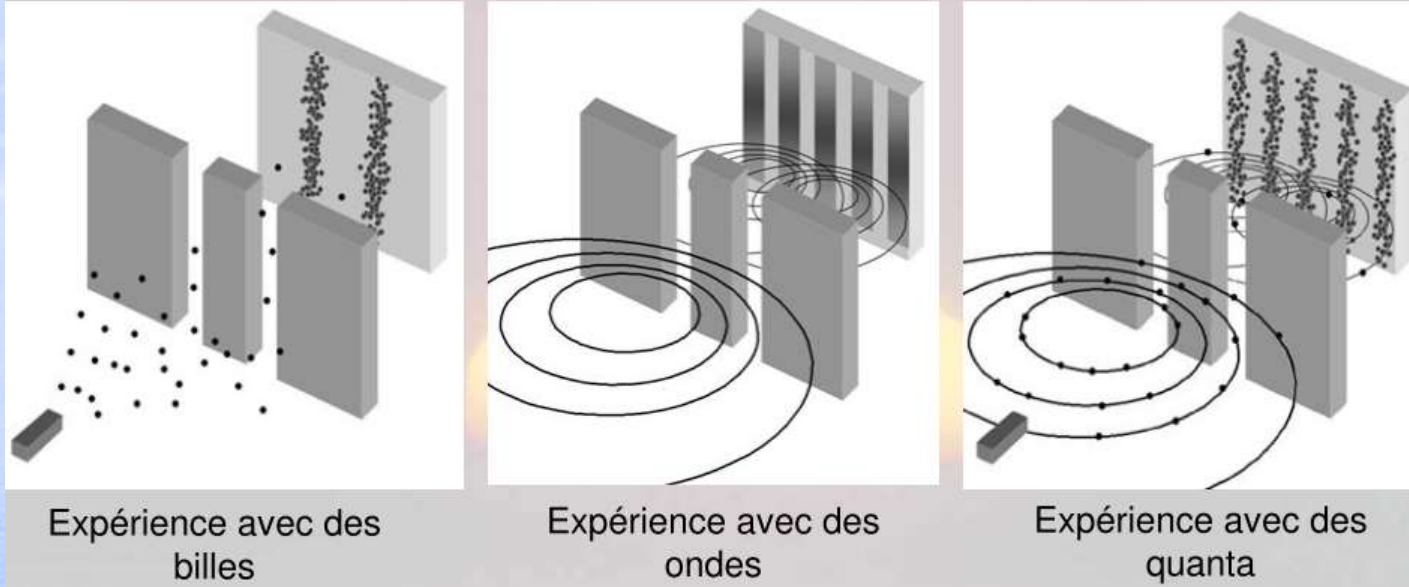
Fréquence : $\nu = c/\lambda$
nombre de perturbations par seconde

En fait la lumière est à la fois une onde et une particule appelée photon

⇒ **Dualité onde-particule** découverte par Louis De Broglie (1924) grâce à la théorie de la relativité d'Einstein (1905).

Expérience des trous d'Young

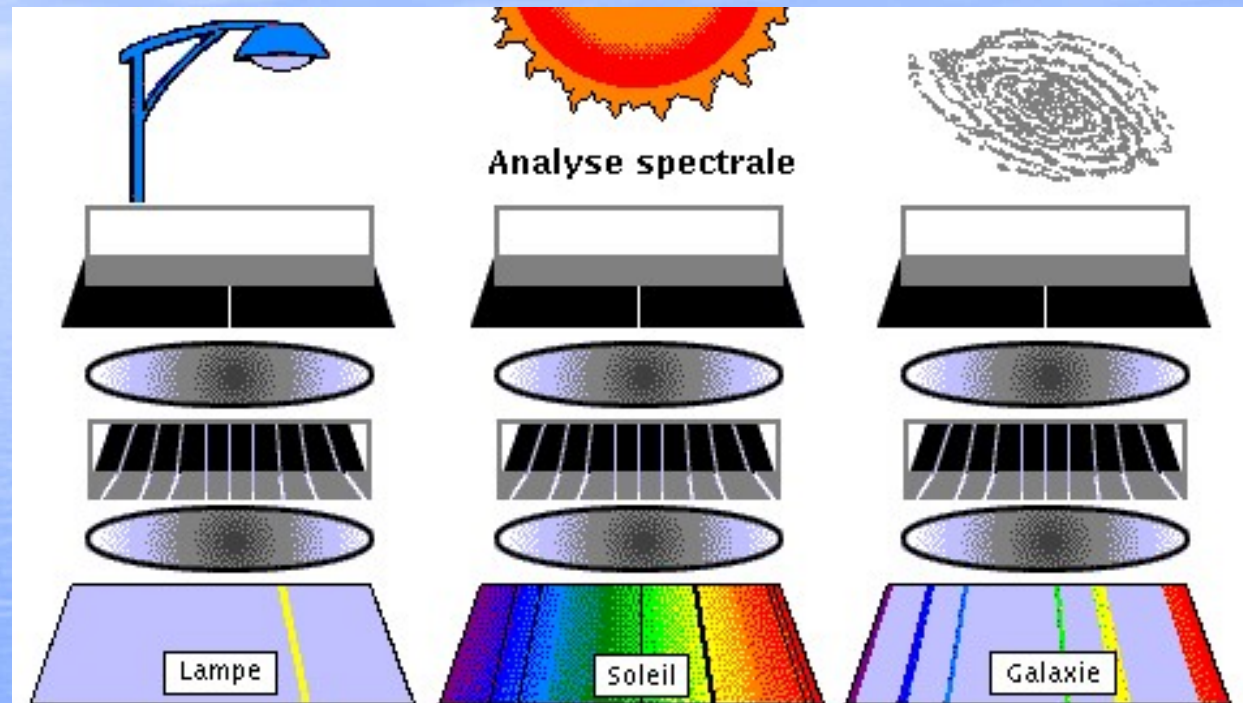
<http://www.toutestquantique.fr/#dualite>



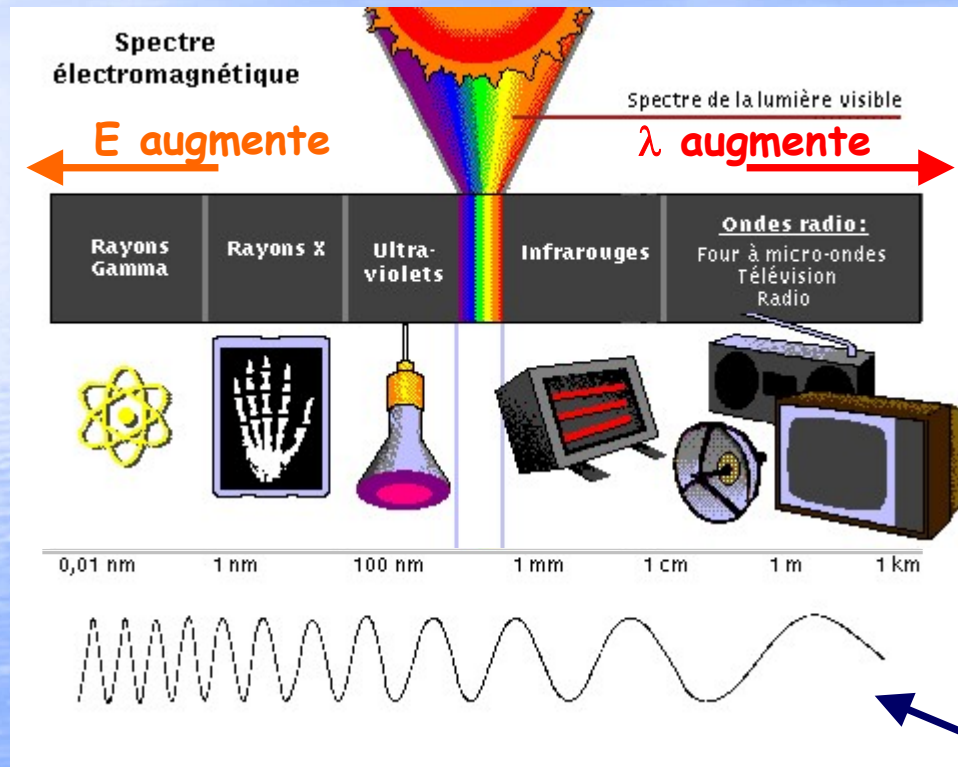
Cette expérience permet de mettre en évidence la nature ondulatoire de la lumière. Elle a été également réalisée avec de la matière, comme les électrons, neutrons, protons, atomes, molécules, avec lesquels on observe aussi des interférences.

Cela illustre la dualité onde-particule : les interférences montrent que la matière présente un comportement ondulatoire, mais la façon dont ils sont détectés (impact sur un écran) montre leur comportement particulaire.

Quelques exemples de spectres de raies :



Domaine spectral :



plus l'onde est grande,
moins elle a d'énergie

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

avec h = constante de Planck :

$$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

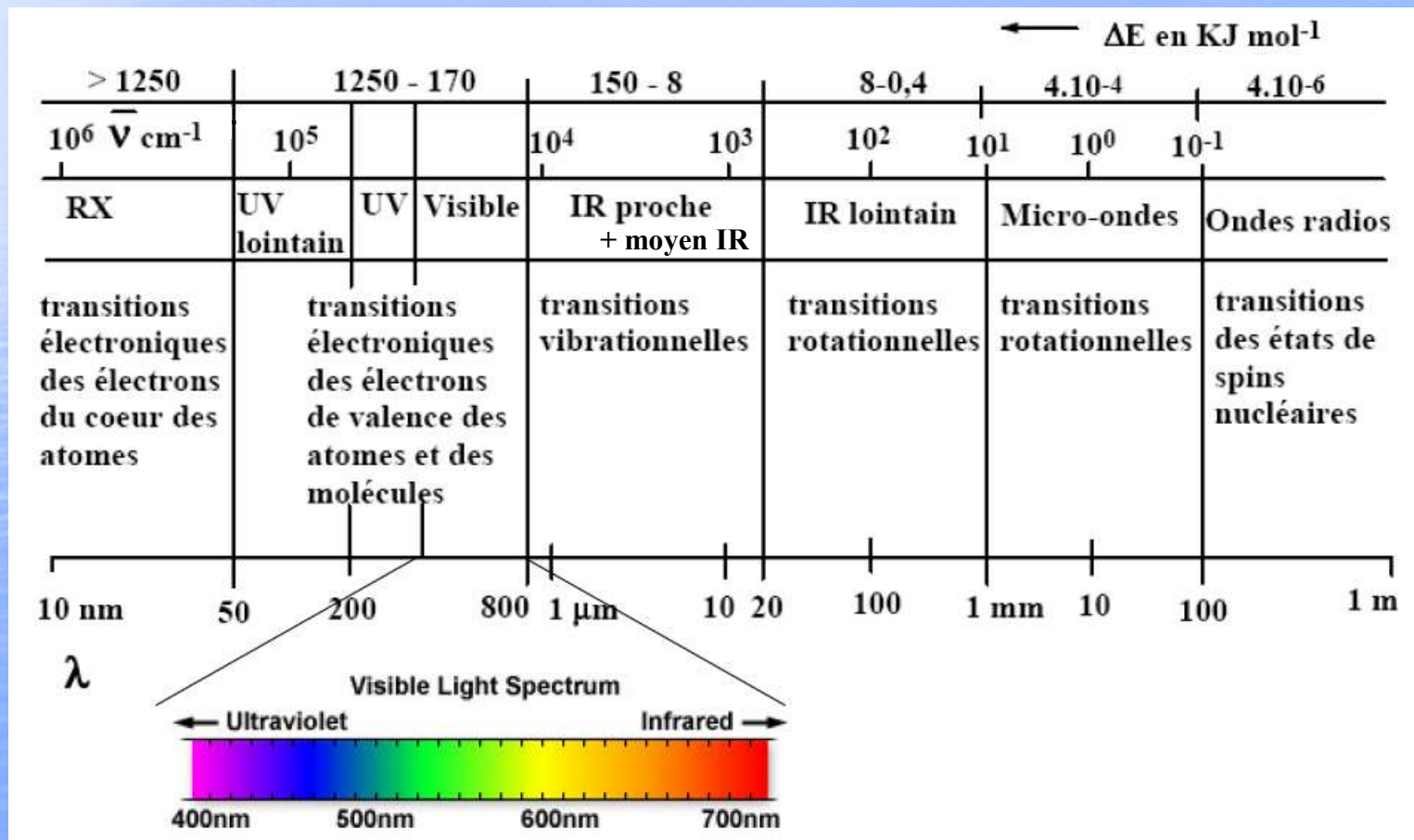
et c = vitesse de la lumière :

$$2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Ainsi les ondes radio
qui sont grandes ont
peu d'énergie

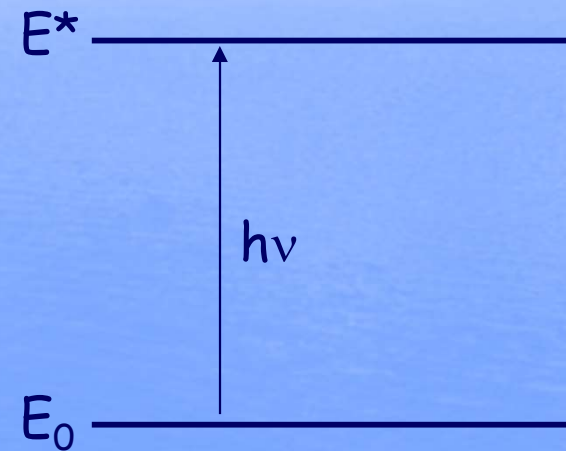
Comment la lumière interagit-elle avec la matière ?

Ceci dépend du type de radiation électromagnétique dont la lumière est composée, donc de la quantité d'énergie qu'elle contient.



Les interactions lumière - matière sont principalement de 3 types :

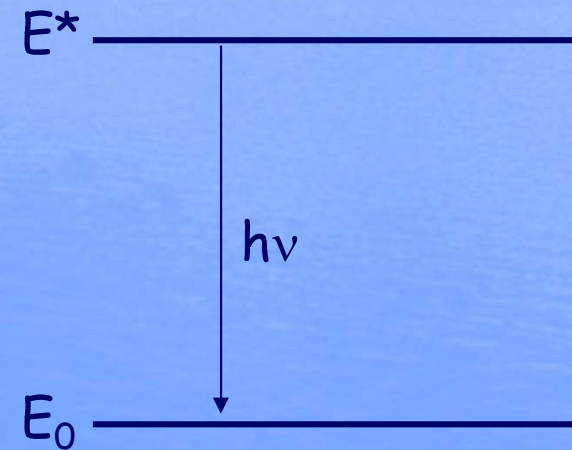
- l'absorption
- l'émission
- la diffusion



L'énergie électromagnétique est transmise aux électrons de la molécule (transition d'un état de "basse énergie" à un état de "haute énergie")

Les interactions lumière - matière sont principalement de 3 types :

- l'absorption
- l'émission
- la diffusion



L'énergie électromagnétique est perdue par la molécule sous la forme d'un photon (transition radiative d'un état de "haute énergie" à un état de "basse énergie")

Les interactions lumière - matière sont principalement de 3 types :

- l'absorption
- l'émission
- la diffusion



Les **électrons** des atomes/molécules possèdent des **niveaux énergétiques discrets** (quantifiés)


$$\Delta E_{\text{élect}} \approx 40000 \text{ cm}^{-1}$$

La répartition de population des différents niveaux est régie par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} \exp\left(-\frac{(E^* - E_0)}{kT}\right)$$

$$E_{\text{molécule}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

$$\Delta E_{\text{vib}} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{rot}} \approx 30 \text{ cm}^{-1}$$

niveaux : électroniques

vibrationnels

rotationnels

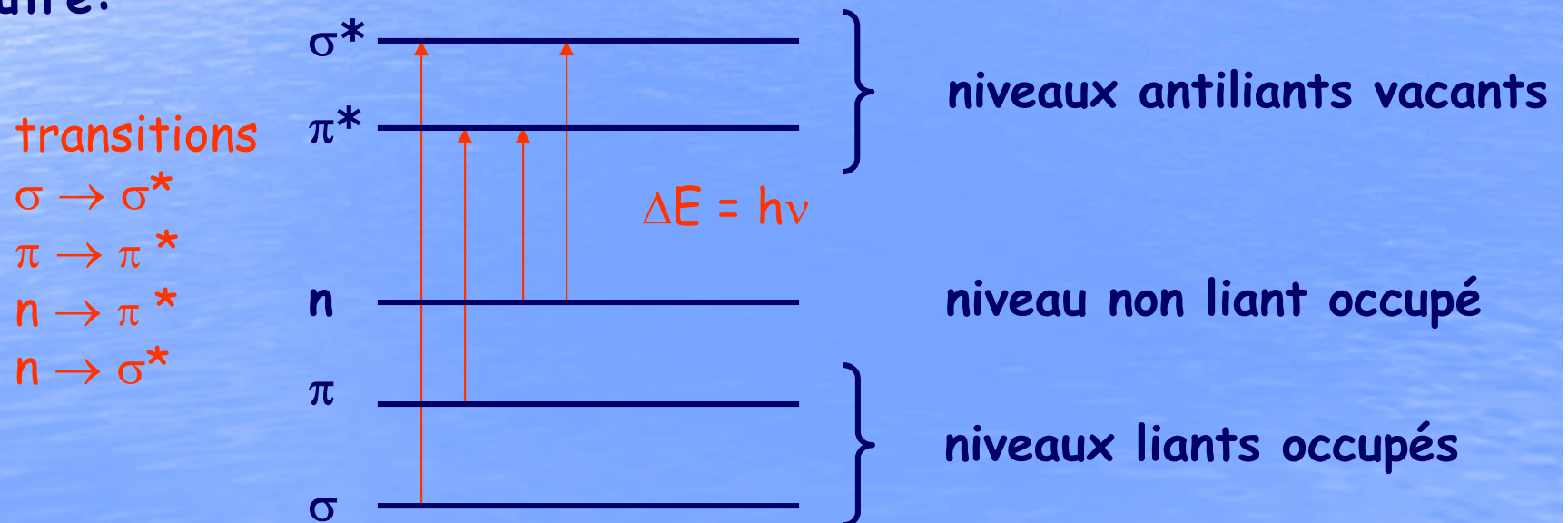
II- La spectroscopie UV-visible

Le domaine spectral s'étend environ de 800 à 50 nm.

C'est une **spectroscopie d'absorption moléculaire**

basée sur la propriété de petits groupes d'atomes à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Soumis à une énergie lumineuse donnée, un électron de valence peut être transféré d'une orbitale moléculaire à une autre:



La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu :

transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense (transition permise) et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm

transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne (transition interdite) qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible (transition interdite).

transition $\pi \rightarrow \pi^*$

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption (transition permise) vers 165-200 nm.

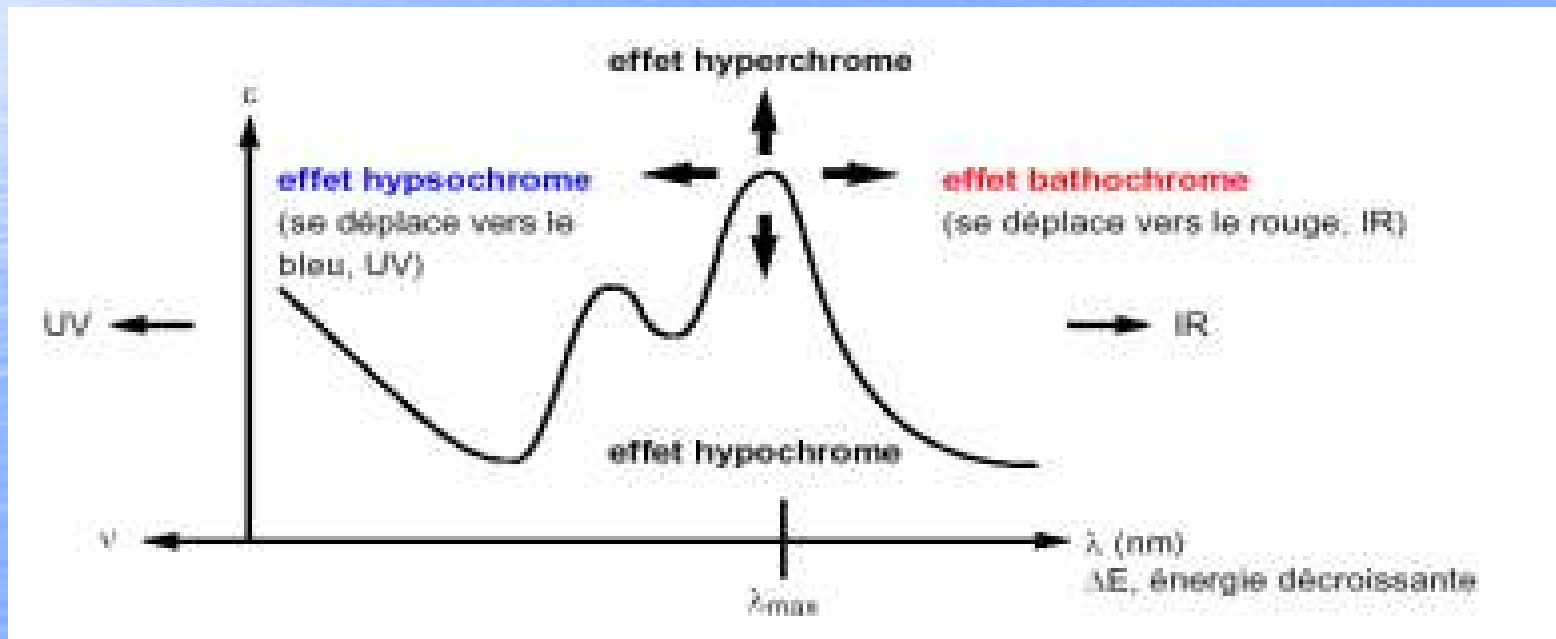
Quelques exemples :

molécule	transition	λ_{\max} (nm)	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
éthylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	15000
1-hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
éthanal	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
	$n \rightarrow \pi^*$	293	12
nitrométhane	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000
	$n \rightarrow \pi^*$	275	17
bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200
méthanol	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500
éthylamine	$n \rightarrow \sigma^*$	210	800

Terminologie :

chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, ...)

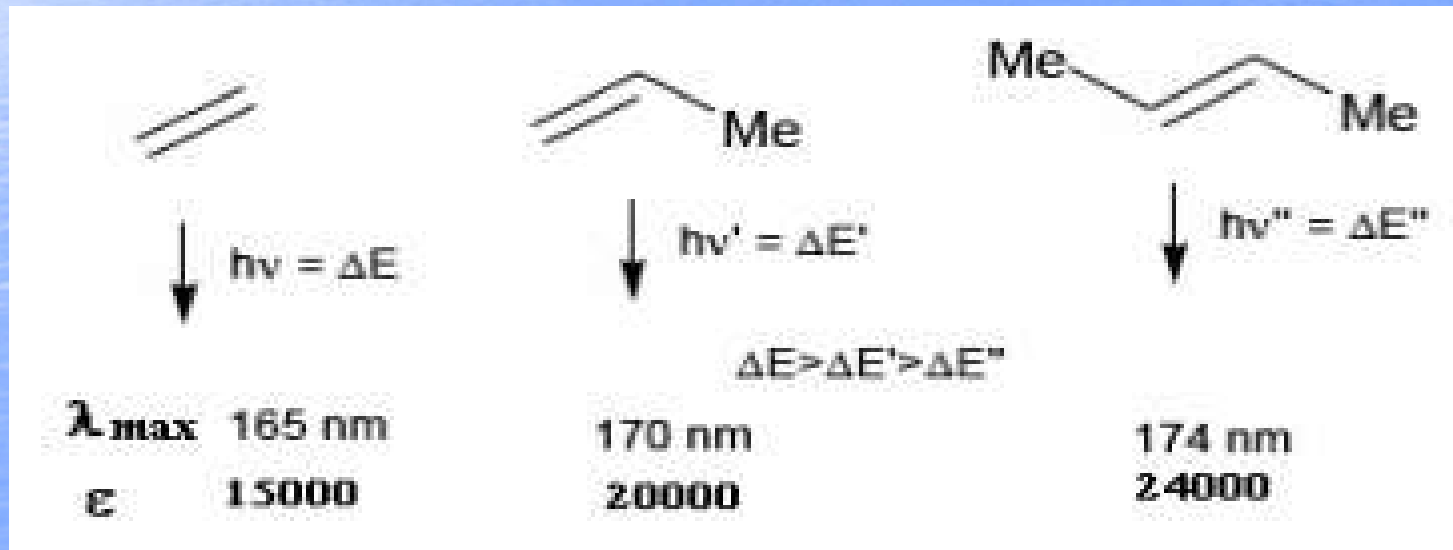
auxochrome : substituant à effet mésomère (NH_2 , OH , ...) ayant un impact sur le maximum d'absorption (λ , ϵ)



Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore.

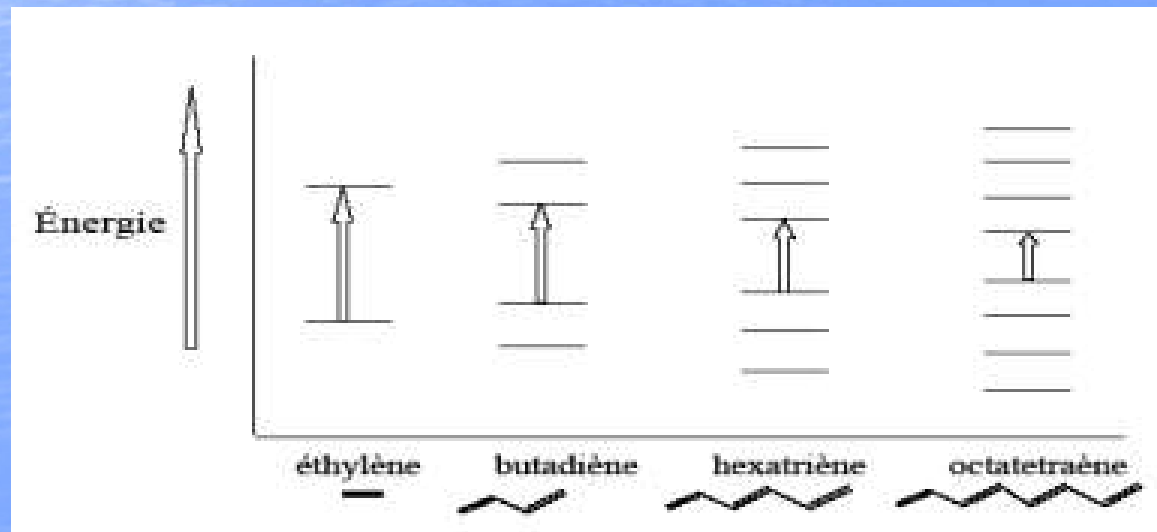
Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué par un substituant à effet +I, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome, couplé à un effet hyperchrome (ϵ augmente)



Pour les substituants à effet mésomère portés par un chromophore $C=C$ ou $C=O$, les paires d'électrons non appariées peuvent participer à la résonance, augmentant la conjugaison d'une molécule : $-OH$, $-OR$, $-X$, $-NH_2$, ... d'où des effets bathochrome et hyperchrome.

Effet de la conjugaison

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Composé	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Ethylène	165	15000
Buta-1, 3-diène	217	20900

même observation sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

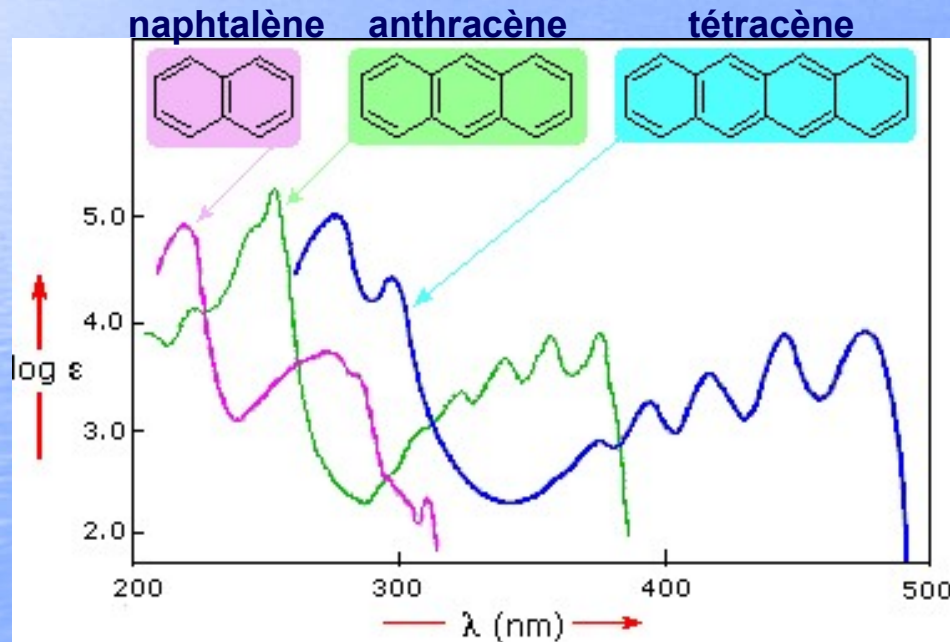
Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone	236 nm	315 nm

Absorption et couleur

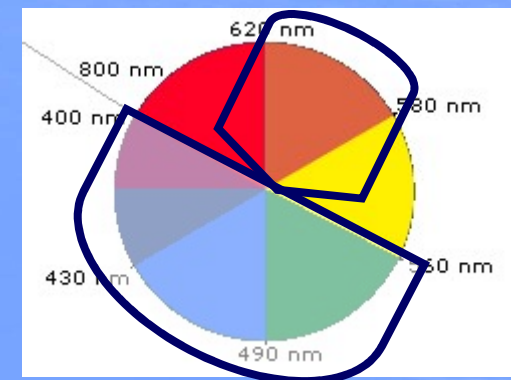
on voit les couleurs qui ne sont pas absorbées !

exemple :

Spectres UV-Visible de différentes substances chimiques



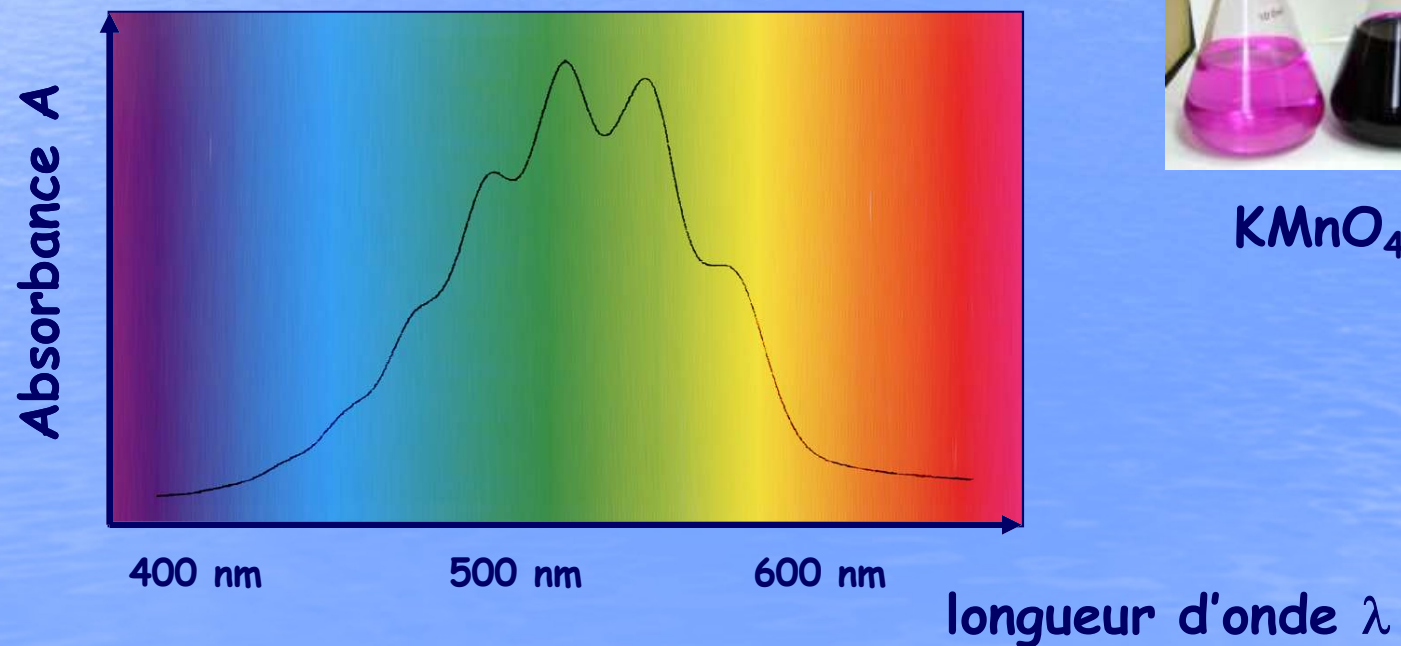
Le tétracène absorbe essentiellement dans le bleu, il est donc orange.



Le naphtalène et l'anthracène absorbent dans l'UV et reflète toutes les radiations du visible. Ils sont donc respectivement incolore et blanc.



$KMnO_4$



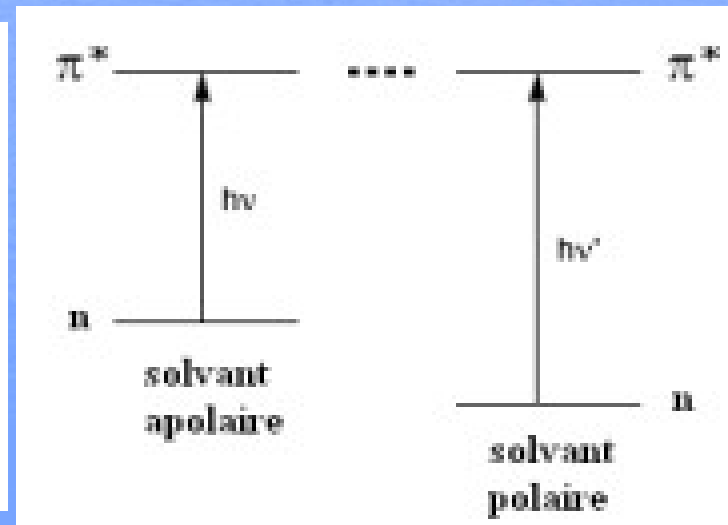
Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant.

Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

transition $n \rightarrow \pi^*$:

ex.

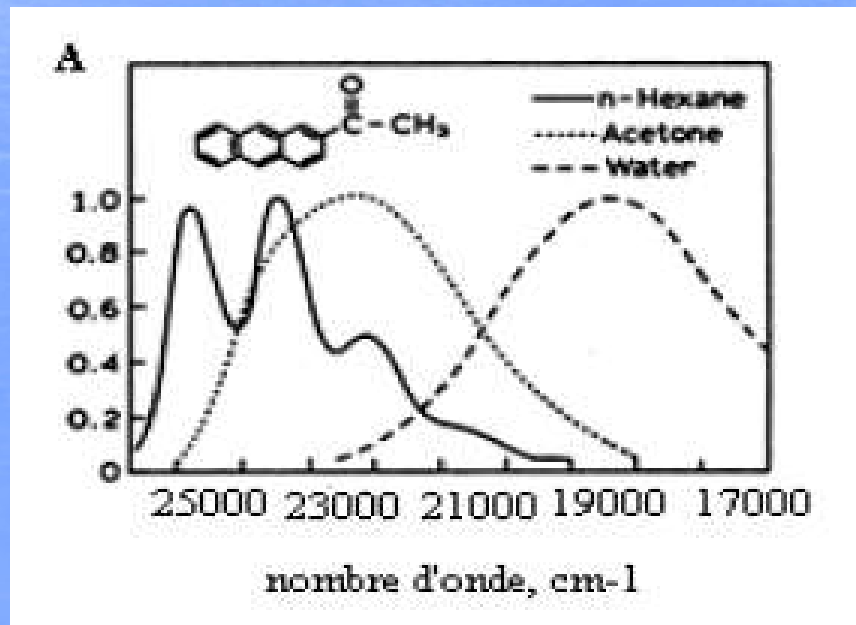


Avant l'absorption, la liaison $\delta^+\text{C}=\text{O}\delta^-$ est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition \Rightarrow λ diminue par augmentation de la polarité du solvant : effet hypsochrome

transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Si l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire. ΔE diminue $\Rightarrow \lambda$ augmente par augmentation de la polarité du solvant : effet bathochrome

Remarque : une structure fine peut être observée dans la solvants apolaires

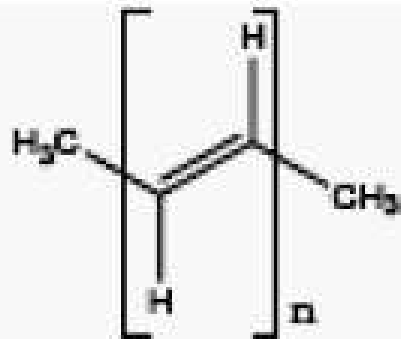


Les principaux chromophores

Chromophore éthylénique : $\pi \rightarrow \pi^*$

éthylène $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$, $\epsilon = 15000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

les polyènes :




dans l'hexane

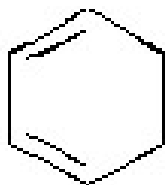
n	λ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ ($\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1	174	1,6
2	227	2,4
4	310	7,7
6	380	14,7

on constate que la conjugaison provoque un effet bathochromique par rapport au chromophore isolé

L'étude des spectres d'un grand nombre de molécules a permis d'établir des corrélations entre structures et maxima d'absorption. Les plus connues sont les règles empiriques dues à **Woodward, Fieser et Scott**, qui concernent les diènes et composés carbonylés insaturés. On peut ainsi prévoir la position de la bande d'absorption de ces systèmes conjugués
 ⇒ cf tables

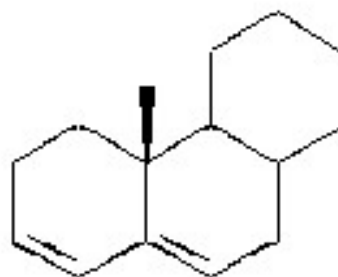
ex.

		
Diène parent linéaire		
Valeur de base		217 nm
3 alkyles	3 x 5	<u>15 nm</u>
Calculée		$\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 234 \text{ nm}$



Diène parent homoannulaire

Valeur de base		253 nm
2 restes de cycles	2 x 5	<u>10 nm</u>
Calculée		$\lambda_{\max} = 263 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$



Diène parent hétéroannulaire

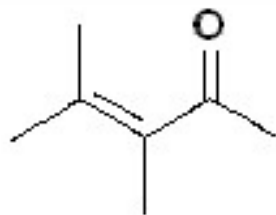
Valeur de base		214 nm
3 restes de cycles	3 x 5 =	15 nm
Double liaison exocyclique		<u>5 nm</u>
Calculée		$\lambda_{\max} = 234 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 235 \text{ nm}$

Chromophore carbonyle : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

acétone $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon = 16 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

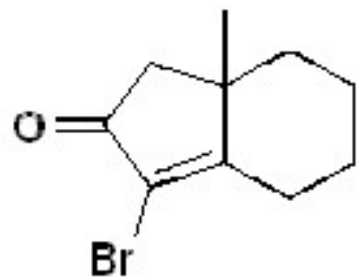
$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} = 186 \text{ nm}$, $\epsilon = 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

les règles de Woodward, Fieser et Scott permettent de ne prévoir la position de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$



Cétone acyclique α, β - insaturée

Valeur de base		215 nm
Alkyle en α		10 nm
2 alkyles en β	2x12	24
Calculée		$\lambda_{\max} = 249 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 249 \text{ nm}$



Cétone cyclique à 5 chaînons α , β - insaturée

Valeur de base		202 nm
Brome en α		25 nm
2 restes de cycle en β	2x12	24 nm
Double liaison exocyclique		5 nm
Calculée		$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$

Les composés benzéniques

l'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées.

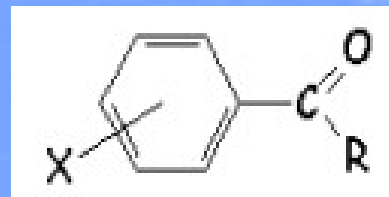
le benzène présente 3 bandes d'absorption pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$

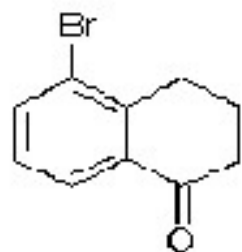
$$\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 60000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 7900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

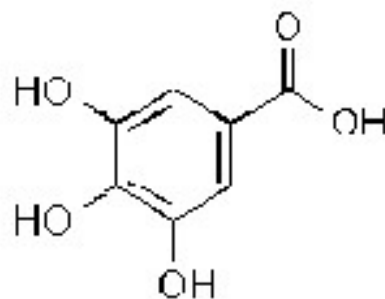
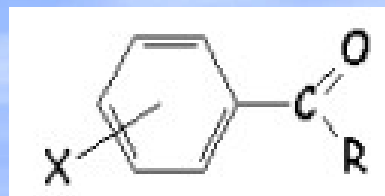
L'effet des substituants perturbe les OM. Les règles de Scott permettent de prévoir approximativement λ_{\max} dans l'éthanol de la bande vers 256 nm des composés carbonylés aromatiques substitués de formule générale :





Cétone aromatique, R = reste de cycle

Valeur de base		246 nm
Reste de cycle en ortho		3 nm
Brome en méta		2 nm
Calculée		$\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$



C=O aromatique, R = OH

Valeur de base		230 nm
2 OH en méta	2x7	14 nm
OH en para		25 nm
Calculée		$\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$
Observée		$\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$

Techniques expérimentales

L'appareillage :

Il existe sur le marché des spectromètres UV simple faisceau ou double faisceau. Les 2nd sont plus précis mais plus chers.

Ils comportent

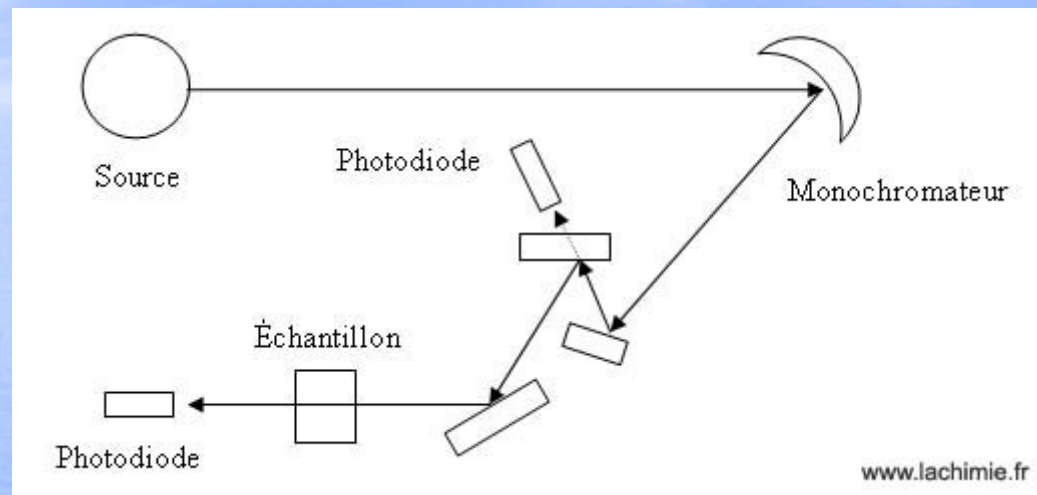
une source : composé de 2 lampes, une au tungstène pour le domaine visible (350-800 nm), l'autre au deutérium pour le domaine UV (190-400 nm).

un monochromateur qui a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

un compartiment à échantillon

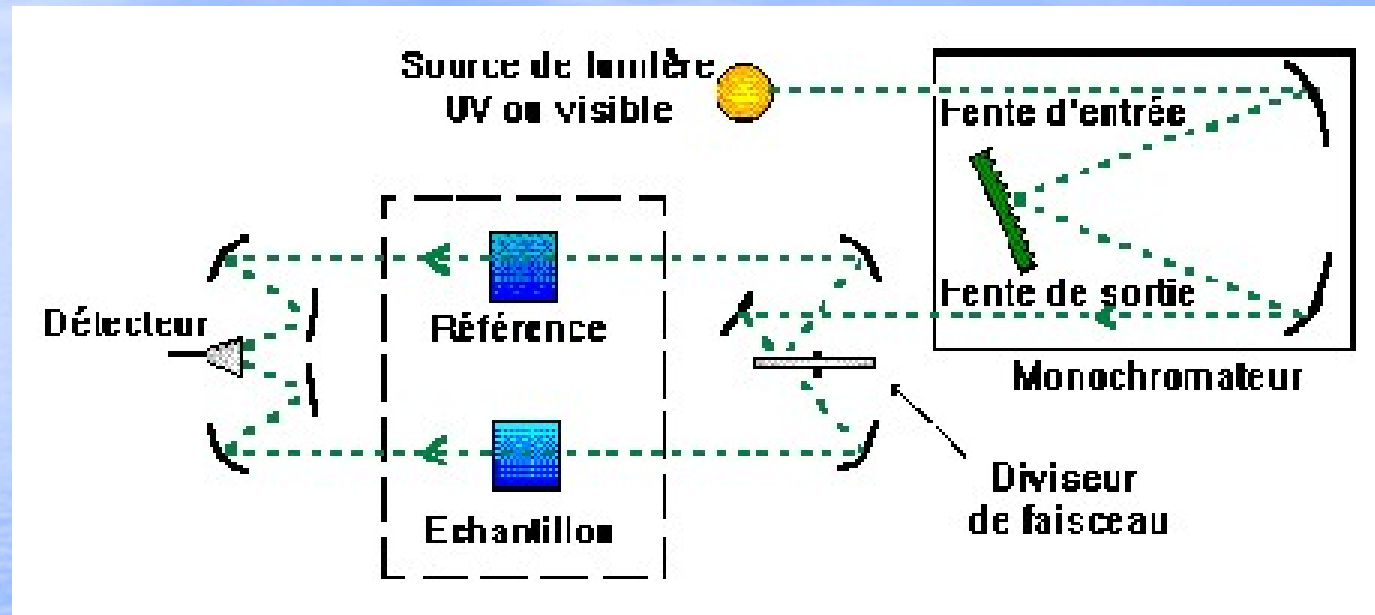
un détecteur à photodiode ou photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

Schéma d'un spectrophotomètre à monofaisceau



Dans le montage à double faisceau, la source passe par le monochromateur puis est partagée en 2 faisceaux : l'un dirigé vers le « blanc » c'est-à-dire le compartiment contenant le solvant, l'autre dirigé vers le compartiment de l'échantillon. L'intensité lumineuse est mesurée par 2 photodiodes ou un photomultiplicateur.

Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau

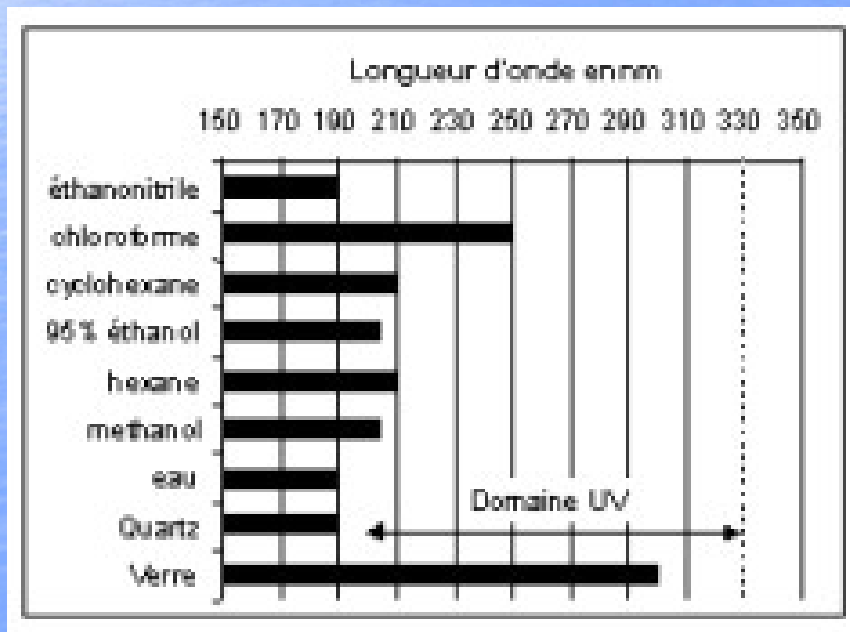


le diviseur de faisceau sert à séparer en deux faisceaux la lumière monochromatique qui émerge du monochromateur afin qu'ils traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

L'échantillonnage :

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution.

Pour l'étude en solution, le composé doit être dissout dans un solvant convenablement choisi :
il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée.



zone d'absorption de
certains solvants et
matériaux

Les cellules de mesure sont généralement des tubes parallélépipédiques de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Elles sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.



Applications de la spectroscopie UV-visible :

Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation, soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

dosages de substances colorées ou non

suis de cinétiques de réactions

détermination des constantes de dissociation des acides

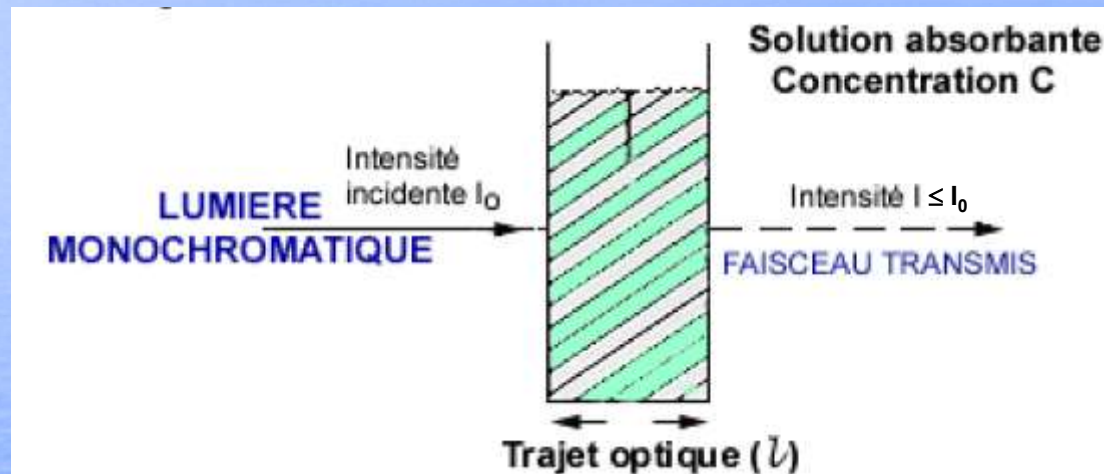
détermination des constantes de complexation

détermination de masses molaires

contrôle qualité, etc

La loi de Beer-Lambert :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise, ainsi

$$I = I_0 \exp(-kCl)$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente

I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C est la concentration des espèces absorbantes

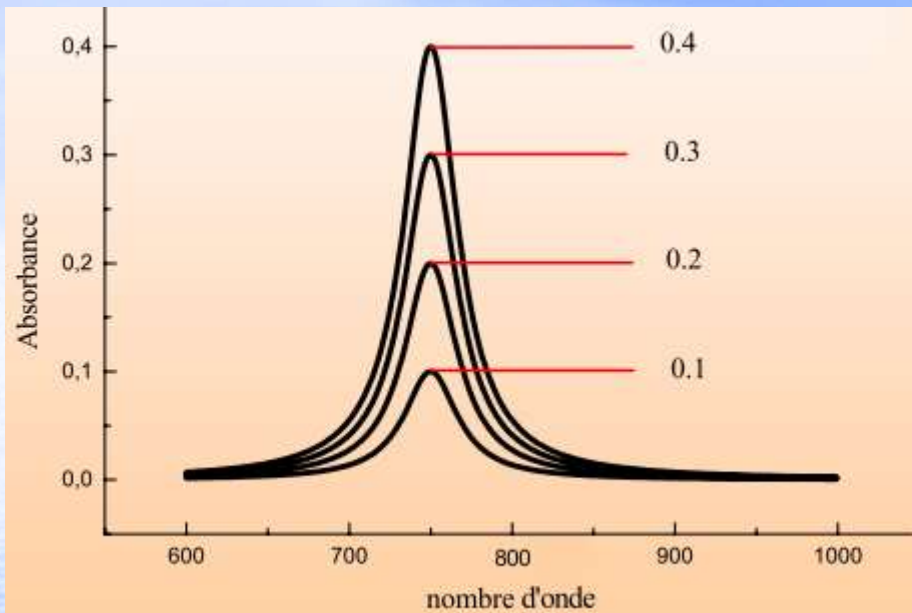
k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = kCl / 2,3 = \varepsilon C l$

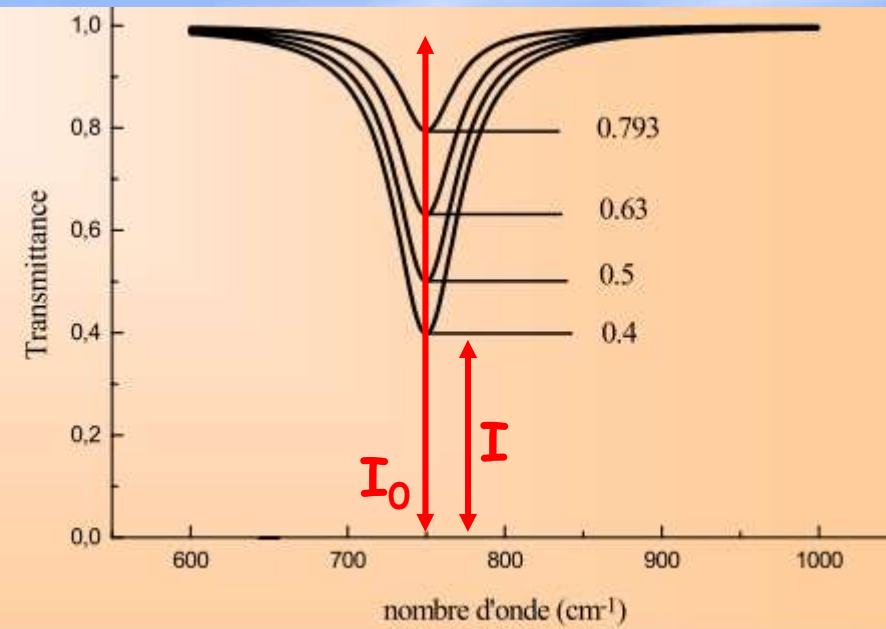
- * $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- * I/I_0 est la transmission (T)
- * % T est la transmittance
- * ε est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est en $L.mol^{-1}cm^{-1}$

On obtient alors la relation connue sous le nom de
loi de Beer-Lambert
 $A = -\log T = \varepsilon C l$

spectre en absorbance



spectre en transmittance

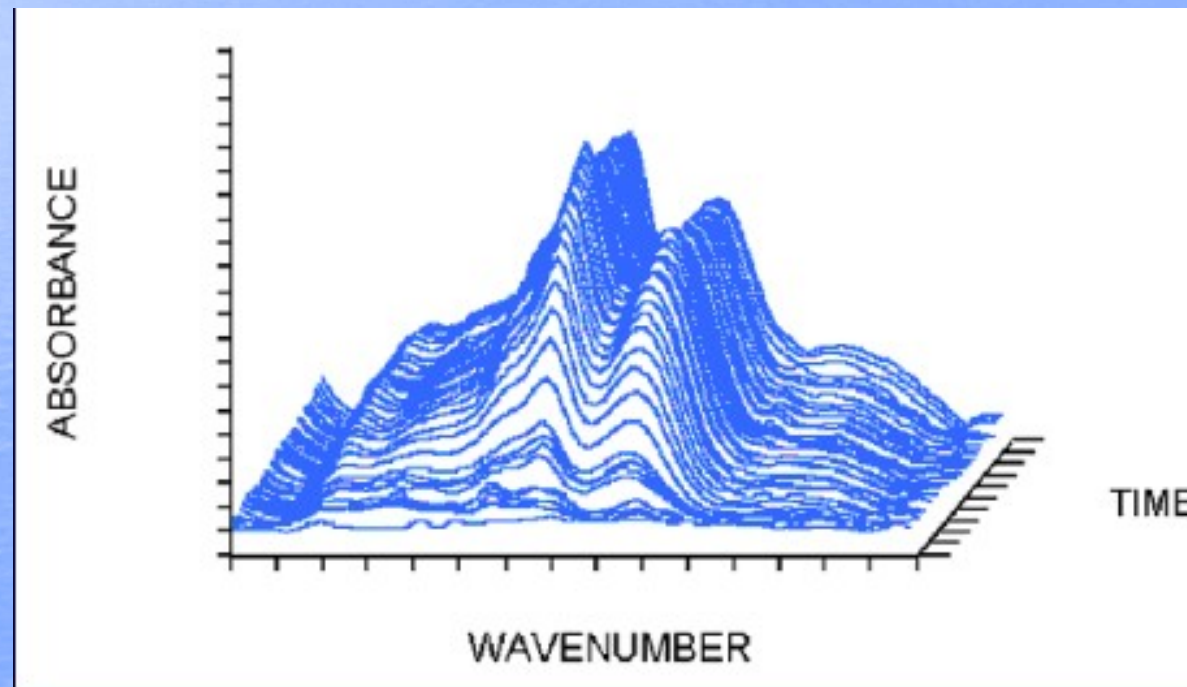


$$\text{Absorbance} = -\log(\text{transmittance}) = \varepsilon C l$$

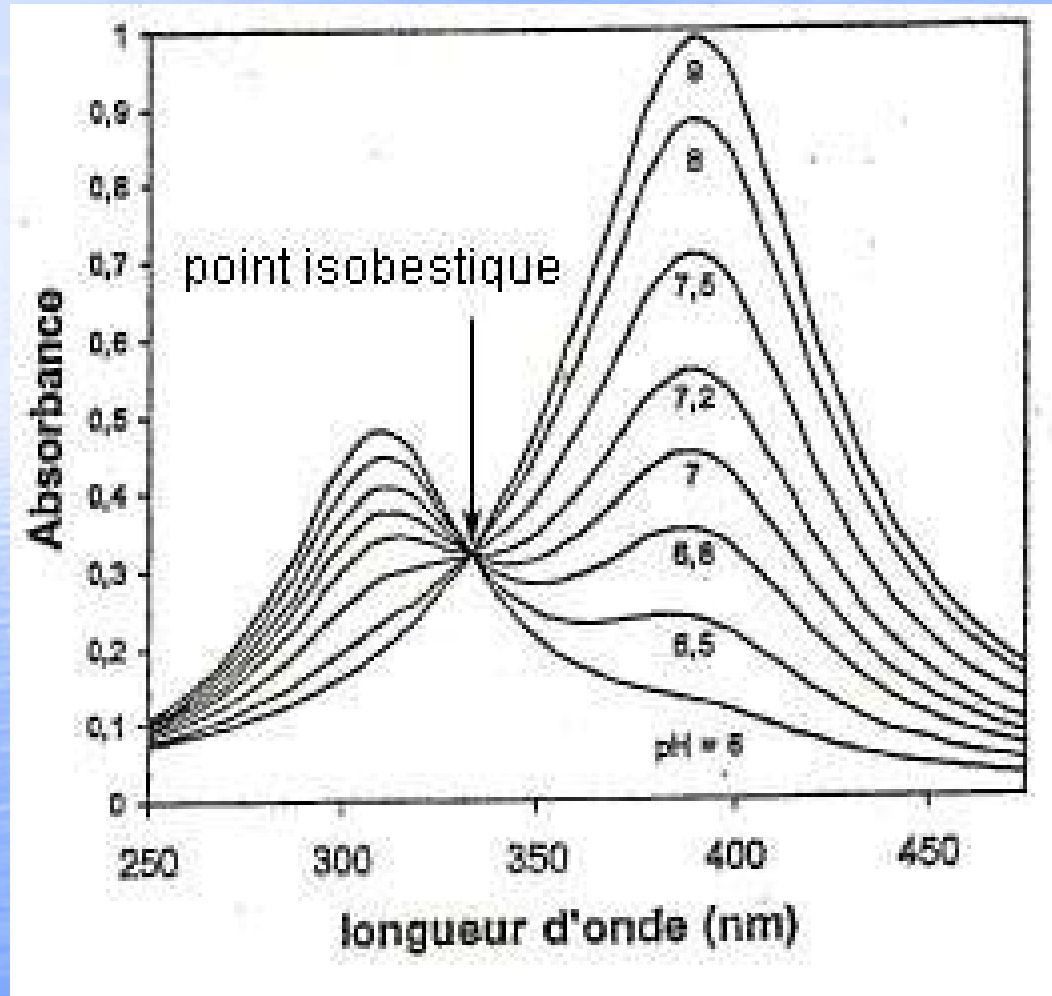
La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...)

Applications de la loi de Beer-Lambert :

Etude d'une cinétique : suivi de l'absorbance en fonction du temps



Etude d'une complexation : $A + B \rightleftharpoons A \cdots B$

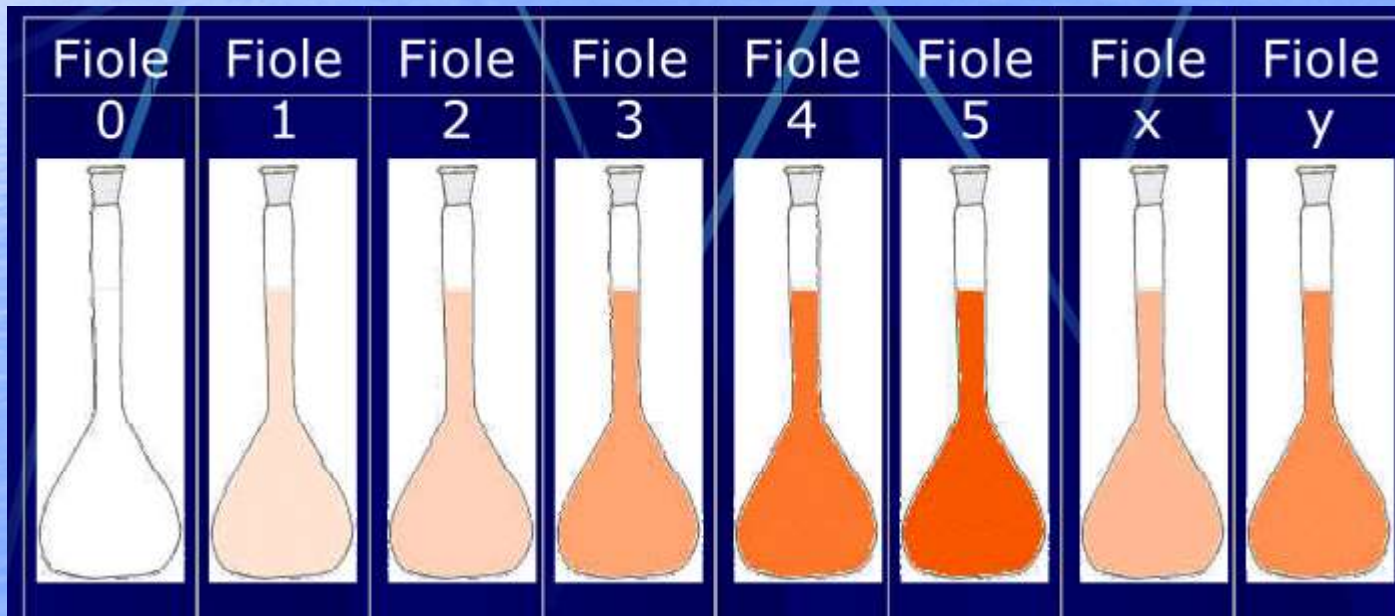


le point isobestique a pour caractéristique que les coefficients d'absorption molaire de A (ou B) et $A \cdots B$ sont égaux et valent ϵ_{iso} pour la longueur d'onde λ_{iso}

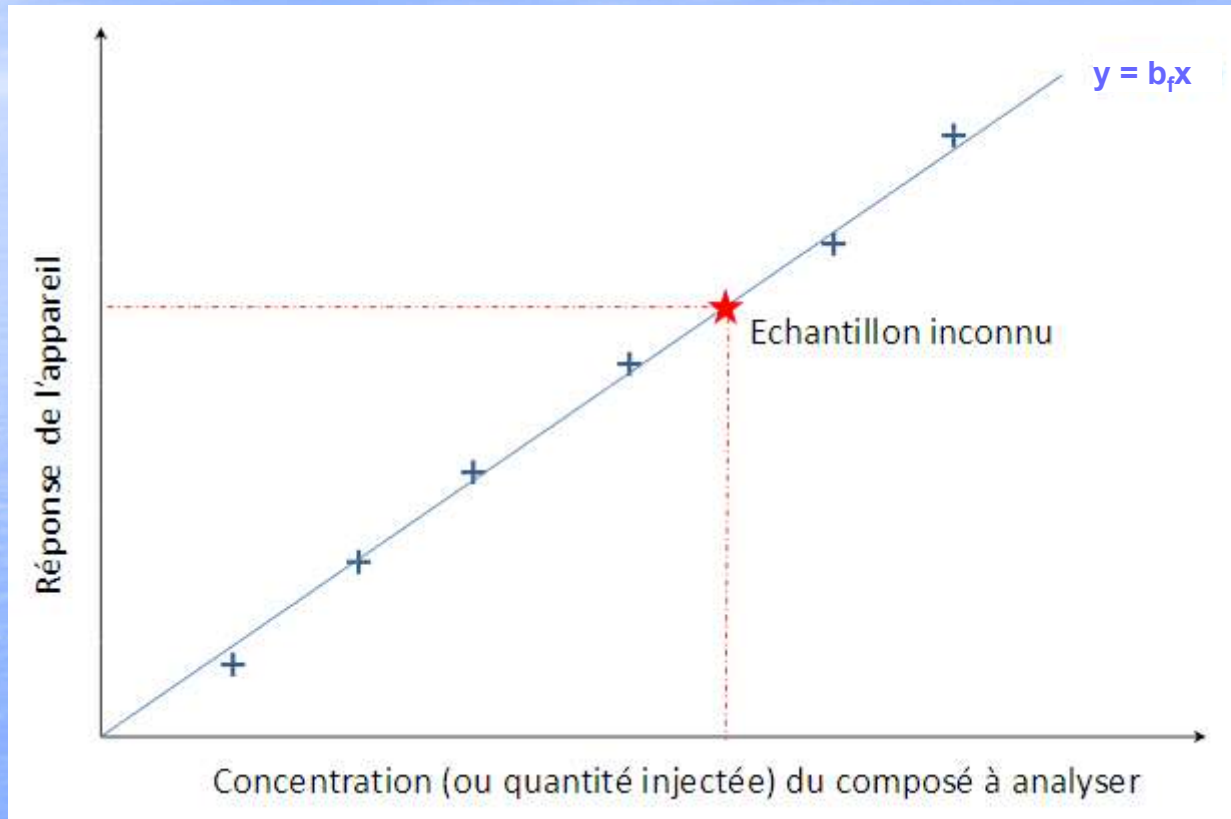
Dosages de substances colorées ou non

plusieurs protocoles sont possibles :

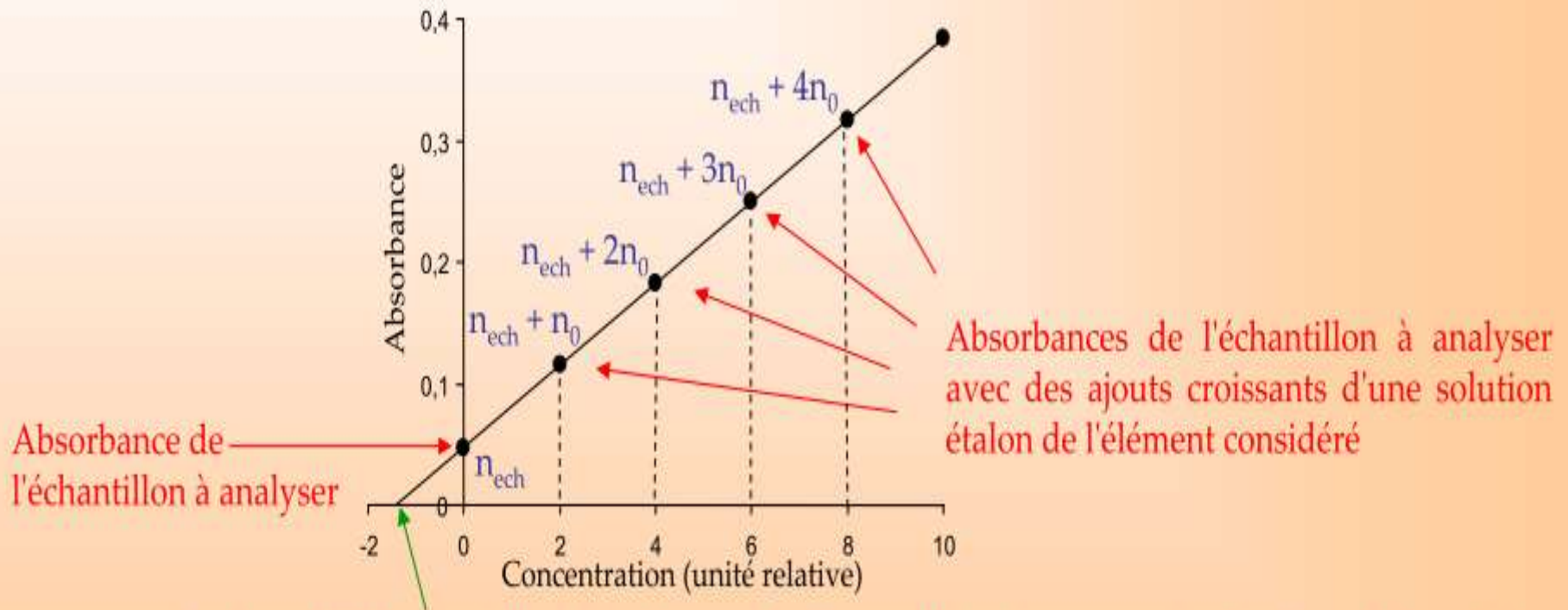
- étalonnage externe
- méthode des ajouts dosés
- utilisation d'un étalon interne



étalonnage externe \Rightarrow RLS/MMCF(0,0)



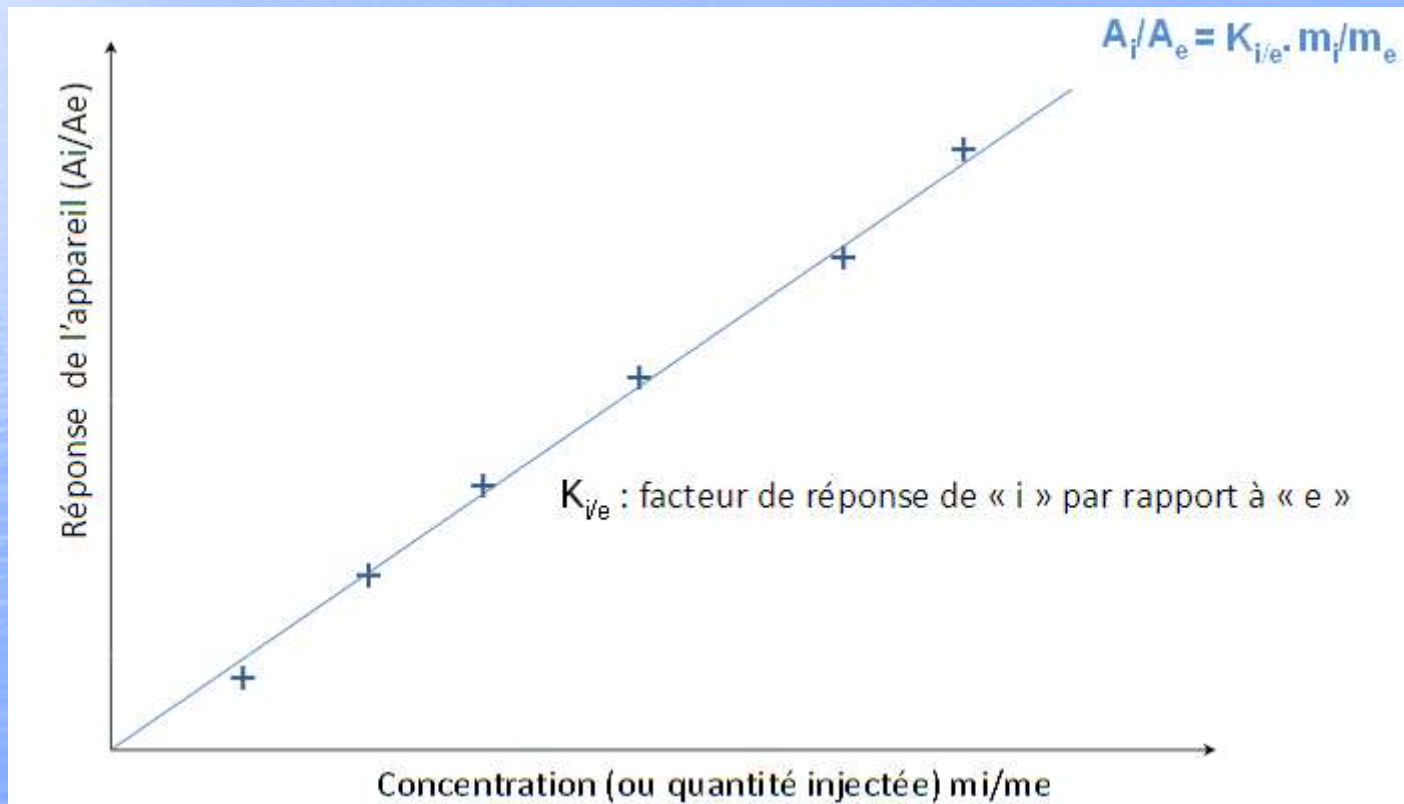
méthode des ajouts dosés \Rightarrow RLS/MMCC



Lecture de l'abscisse à l'origine \Leftrightarrow concentration en élément avec un ajout nul en solution étalon

Utilisation d'un interne \Rightarrow RLS/MMCF(0,0) ou RLC/MMCC

Le principe consiste à comparer la réponse des composés à doser avec un étalon pris comme référence



critères de choix de l'étalon interne :

- Il doit être pur et absent dans l'échantillon à doser
- Il doit être convenablement séparé du composé à doser
- Son comportement physicochimique doit être proche de celui du composé à doser
- Il ne doit pas interagir avec les composés du mélange à analyser
- Il doit être introduit dans la même gamme de concentration que le composé à doser